

ICP(誘導結合プラズマ)か？蛍光 X 線か？

2021 年 1 月 18 日(初稿) 22 日(追記)

クロスレイテクノロジー株式会社

微量元素の分析手段として、注目を集めている分析法として ICP 発光分析や ICP 質量分析のような ICP(誘導結合プラズマ)を用いた分析方法があります。ICP 発光分析では最高数ppbまで、ICP 質量分析では最高サブ ppt まで「検出」可能な超極微量分析を売りにしています。一方、弊社が取り扱っている蛍光 X 線(XRF)分析装置では高機能装置でも数十 ppb が今のところ検出できる下限値となります。では**誰もが、ICP 分析装置を購入すれば事足りるでしょうか？実はそうとも言えない事**を、学会や技術説明会ではほとんど説明されることのないコスト面などの比較を含めて、この稿では解説します。

コスト

実は驚くべきことに装置本体の標準定価ベースでは、同時に 1 元素しか測定できないモデルですが、極微量検出をうたっている ICP 発光分析装置本体の方が XRF 分析装置本体よりも安くなっています。ただし ICP 分析装置を使うためには、本体装置だけで十分という訳にはいかず、試料の前処理装置や超純水製造装置など本体以外の測定試料を作るための装置や、高純度試薬等の消耗品が必須となります。卑近なたとえとなりますが、プリンタやコピー機など本体ではなく、インクや保守管理等で収益を得る消耗品収益ビジネスモデルに近いビジネスモデルが成り立っています。これは極微量分析を謳い文句に本体価格がコストダウン可能なほど多くの装置が提供されて、かつ付属装置や消耗品等も共通化されている証左とも言えます。

一般的な分析機器装置でも本体購入後も、多かれ少なかれ、専用の分析用消耗品の販売や保守点検サービスを行っている面はありますが、装置自身の特殊性から装置自体出荷数が必ずしも多くならず本体価格も高めとならざるを得ません。特に試料をそのまま測れることを特徴としている XRF 装置では消耗品自体もそこまで必要でないために、装置本体の販売が中心とならざるを得ず、消耗品収益ビジネスモデルは成立しにくい分析装置となります。ただし裏を返せばランニングコスト的には、専門人員の人件費や測定後試料の処分費等がほとんどかからない、使用者側にとって非常にリーズナブルな分析装置とも言えます。

表 1.ICP と XRF のコスト比較

	ICP 分析	XRF(蛍光 X 線)分析
装置本体定価*	ICP 発光分析(1 元素) 約 900 万円弱～ ICP 発光分析(多元素) 約 1200 万円～ ICP 質量分析(多元素) 約 4000 万円弱～	高機能 XRF 装置(多元素) 約 1000 万円～
オプション扱い	フッ酸対応(Si 系分解)、超音波ネブライザー (高感度分析用試料導入「霧吹き」)等	高機能元素分析ソフト等
試料前処理装置	マイクロ波試料前処理装置 300～600 万円	ほぼ不要
消耗品	超純水、ICP 用高純度試薬(試料調製) 超純水製造装置 約 350 万円～ Ar ガス(プラズマガス)	ほぼ不要

測定試料後処理	強酸廃液の処理費用が必要	非破壊検査ならば不要
専門員人件費	(できれば分析知識をもった)酸溶液の取り扱い等の溶液定量分析にたけた専門化学技術者が必要	(できれば分析知識をもった技術者がいるとベターだが必須ではない)

*装置本体定価については同一基準で比較のために大手分析装置メーカーの標準定価を基にしています。

必要とされる検出感度

では実際の有害金属等の検査に当たって、基準値がどの程度になるかを見てみましょう。工業製品向けの RoHS/ELV 指令、RoHS2 指令規制値と食品向けの CODEX STAN193-1995 の最大基準値 ML 等の値を以下にまとめました。

表 2. (a)RoHS/ELV 指令、RoHS2 指令規制値(*は ELV 対象外、**は RoHS2 追加)と(b)CODEX STAN193-1995 規格の最大基準値 ML(Maximum Level)(正確には mg/kg で定義)。(c)弊社装置でのスクリーニング検査の可否

(a)

RoHS/ELV 指令、RoHS2 指令規制値/ppm	
Cd	100
Pb	1000
Hg	1000
Cr(VI)	1000
ポリ臭化ビフェニル PBB*	1000
ポリ臭化ジフェニルエーテル PBDE*	1000
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル DEHP**	1000
フタル酸ブチルベンジル BBP**	1000
フタル酸ジ-n-ブチル DBP**	1000
フタル酸ジイソブチル DIBP**	1000

(b)

CODEX 最大基準値 ML(水以外)/ppm	食品の ML の例/ppm	天然ミネラルウォーターの ML/ppm
Cd	2~0.05 精米	0.003
Pb	1.5~0.01 果実類	0.01
Hg	0.1 食品級の塩	0.001
メチル水銀)	1~0.5 魚類	ML 無し
無機 As	0.5~0.1 精米	0.01
Sn	250~50 缶詰食品(飲料除く)	ML 無し
CODEX ガイドライン GL /Bq/kg		GL の例 / Bq/kg
(食品中の)放射性物質	10000~1	幼児食品以外の食品 Cs137, Cs134 1000
		幼児食品 Cs137, Cs134 1000

(c)

弊社装置での検査可否
弊社装置で検査可
元素測定で簡易検査可
極低濃度は検査困難、それ以外可
妨害元素濃度大は不可
前処理(濃縮)により可
対象核種によっては可
原理的に測定不可

一瞥してわかりますように、分析すべき、すなわち管理すべき有害元素の濃度が工業材料と比較して、食品では2~4桁、天然ミネラルウォーターではさらに1桁以上、小さな値となっています。

食品検査における両手法の比較

この点で、試料を強酸で溶かして ICP(誘導結合プラズマ)で原子化して、高感度(ppb~pptオーダー)で分析できる ICP 発光分析や ICP 質量分析などが良く使われます。ただし、なかなか「誰でも」「簡単」には「正しい」測定は行えないのが実情で、ICP 分析では試料調製の良し悪しが分析結果の正しさを大きく左右することは良く知られています。また ICP 分析では試料を溶解させるために少ないながらも酸性の溶液等が生じて、この処理・廃棄が新たな手間やコストとなります。

水試料では冒頭で記した ICP 発光分析の検出感度、ほぼそのままの数 ppb レベルでの非常に高い感度で測定できますが、一般的な固形の食品においては、試料を完全に酸溶液で溶解させる必要があるために、本来の試料での濃度と比べると100~1000倍に希薄した状態になります。したがって ICP 発光分析上で数 ppb の検出感度があっても、実際の試料ではサブ~数 ppm の検出感度となり、結局、蛍光 X 線測定とほぼかわらない検出感度となってしまいます。試料調製(前処理)の良し悪しによる分析結果の正しさについてはよく言及されていますが、前処理による検出感度の悪化についてはあまり言及されておらず、固体試料の測定では注意が必要です。また極微量の固体試料を溶解した場合には検出感度の悪化だけでなく、抽出した固体試料極微量部がどこまで全体を反映しているかというある意味、統計的推定・検定や確率論の本質に係わる問題も生じます。試行回数、すなわち測定試料数を増やして統計的推定を行う必要がありますが、これは極微量の試料でも十分という ICP 分析のメリットを失うことと同義です。また機器分析分野では統計的推定を厳密に行っていない場合も多くあり、特に正規分布の標準偏差 σ のみで考えているケースには注意が必要です(正しくは t 分布等で推定する必要があります)。

また ICP 分析でも XRF 分析と同様に元素の価数、すなわち化学状態の識別、例えば Cr の三価と六価の識別等は不可能です。さらに ICP 分析は一般的に周期表の真ん中から左側の元素には強い(検出感度が高い)ものの、周期表の右端近くの元素には弱く(検出下限値が大きな値に)なります。特にハロゲンに対しては極端に感度が低くなりますし、希ガス類や水素は液中に溶解させるという ICP 分析の原理的に測定が不可能となります。なお XRF 分析でも元素による測定感度の差はありますが、ICP 分析ほど極端な差は生じません。

以上から分かるように、ICP 分析では高感度分析が可能な一方で、固体試料の検出感度は XRF 分析と極端には変わらない上に、目的元素によっては検出下限値に大きな違いが生じます。これらのことを理解・把握した上で検

査・分析する必要があります。

一方、蛍光 X 線分析ではどうでしょうか？試料は食品そのものであり、廃棄は普通の食品と同じように容易ですし、場合によっては胃袋の中への処理も可能です。この点では食品中の有害金属の蛍光 X 線分析は他の分析と比べて非常に環境にやさしいエコな分析法ともいえます。実際に弊社の蛍光 X 線装置と放射性セシウム検査装置でどの程度の有害元素と放射性物質のスクリーニング検査ができるかについて見積もった結果を同じ表にまとめてみました。10~1ppt の基準値となるミネラルウォーターについては、ろ紙上に滴下し蒸発乾固にする濃縮等の処理が必要となりますが、意外と多くの食品がそのままでも検査可能となることがお分かりになるかと存じます。したがって食品中の有害元素のスクリーニング検査目的ならば、RoHS 同様に弊社の XRF 装置を使っても十分に実施可能であることが分かります。特に前処理が不要なために消耗品費は少なく、ランニングコストは初期費用に対して十分小さくなります。とは言え、XRF だけでなく、ICP 分析装置や放射能測定装置など各種の分析装置において、正しい測定や検査を保証するためには年 1 回以上の定期点検を実施することが推奨されています。同時に日々の測定前に管理試料等での測定を行い、装置の状態をチェックすることも大切です。分析装置メーカー各社はお客様のお手元で安定して長期間使えるように最大限の努力をして、装置を製造・出荷していますが、安定した正しい検査を保証するためにも定期点検等の実施とそのためのコストの予算化を分析機器メーカーの一員としてもお願いします。

なお放射性物質の検査については、弊社の放射性セシウム分析装置では CODEX に記載されている核種の中でガンマ線を放出するセシウム Cs137、セシウム Cs134、ヨウ素 I131 などが測定可能です。日本国内での放射性セシウム(Cs137とCs134の和)の基準値は、飲料水で 10Bq/kg、牛乳や乳幼児向け食品で 50Bq/kg、一般向け食品で 100Bq/kg と、CODEX のガイドライン GL と比べて、遙かに厳しい値で管理されています。実際の現場における運用においては 10Bq/kg 前後のさらに厳しい値での検査がなされていますが、弊社の装置では業界最小の約 100g の試料でこの基準値での検査を可能としています。放射能測定は試料の量が多いほど簡単となり、他社は 1~2kg 程度必要としています。弊社装置では必要試料量が格段に少ないために、その分検査による食品ロスが少なくなります。放射能検査においては、核種によってはアルファ線やベータ線での測定が必要なものもあるので放射性核種にあった分析装置を使うことが最も重要です。セシウム 137 について、質量分析(MS)等の他の手法で測る等の話題が上がることもありますが、50Bq/kg のセシウム 137 でも試料中で数 ppq(=10⁻¹⁵)の検出感度が必要となります。先端研究レベルではともかく、通常の食品検査レベルでは普通にガンマ線を検出して測定できるものをわざわざ質量分析で測定しようとするのはナンセンスとだけ申し添えておきます。これから分かるように測定したい対象によって最適な分析手段は異なりますので、測定対象や運用方法にあった検査方法を検討・導入するのが肝要です。

最後に蛍光 X 線での食品中有害元素分析の難しさの原因は、上記の基準値=管理値が低いことが 1 つの理由ですが、もう 1 つの理由として食品では散乱 X 線の影響が大きく、極微量の対象元素の小さな蛍光 X 線ピークの分析の邪魔になることがあります。この散乱 X 線についてはまた稿を改めてお話ししたいと存じます。

以上